

# 第一原理計算によるMg合金の長周期積層構造と

## 半導体材料における積層欠陥エネルギー

関西学院大学大学院理工学研究科  
情報科学専攻 西谷研究室 M0349 正木佳宏

### 1. はじめに.

本研究では、第一原理計算ソフト VASP を用いて Mg 合金の組織生成機構の解明と、VASP のエネルギー計算精度を支配する重要なパラメータであるカットオフエネルギーの影響を半導体材料を用いて調べた。Mg 合金の研究については中間発表で報告したため、本発表では VASP のエネルギー精度について報告する。

### 2. 背景と目的

VASP の計算精度を支配するパラメータの 1 つにカットオフエネルギーがある。一般的な平面波基底の第一原理計算では、この値を高く設定するに連れて電子の波動関数を細かく再現することができるため、高精度の結果を得ることが知られている。ところが、内核の影響を有効に予測するとされる PAW (Projector Augmented Wave) ポテンシャルにおいては、適切なカットオフエネルギーから大きく逸脱すると信頼性が損なわれるという指摘があった。当研究室の先行研究においても、高カットオフ ( $E_{\text{cut}} = 1000\text{eV}$ ) で計算した結果で、実験と矛盾する報告が2例ある。

第1は、2010年に大島が、化合物半導体を計算対象として実験的に求められている積層欠陥エネルギー( $\gamma'$ )と、VASP で求めた ZincBlende (ZB) と Wurtzite (WZ) の構造エネルギー差 ( $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ ) との相関[1]を調べた[2][Fig. 1]。  $\gamma'$  と  $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$  は正の相関を示した。ところが CdSe は  $0.1[\text{meV/atom}]$  の極めて小さなエネルギー差で安定構造を再現しなかった。

第2は昨年、Fig.2 に示すように P がドーピングされた Si 中の積層欠陥において、P が欠陥部に集まることで安定化するという報告があった[3]。そこで本研究室の戸賀瀬がそれを説明するために、第一原理計算を行った[4]。ドーパントには P, B, As, Ga を用いた。戸賀瀬の計算結果では、P, B, As をドーピングした場合の計算結果は実験結果と整合したが、Ga は一見矛盾した結果であった。

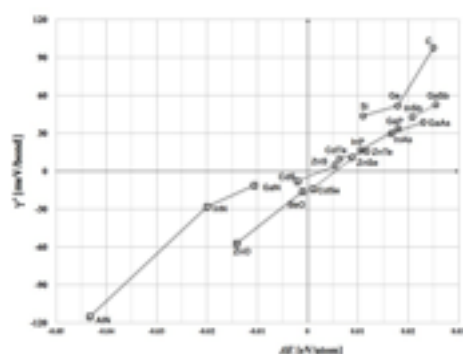


Fig.1  $E_{\text{cut}}=1000\text{eV}$  の場合の積層欠陥エネルギー( $\gamma'$ )と構造エネルギー差 ( $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ ) の相関[1].

これらの経過を踏まえて、今後 PAW を用いた VASP の計算を行う上で、カットオフエネルギーがどの程度の影響を与えるかを確認しておく必要がある。上で述べた2点の計算を再度行い、低カットオフの計算が高カットオフの計算を再現できるかについて調べた。その過程で遭遇した、カットオフエネルギーに依存したエネルギーの絶対値の変化についても報告する。

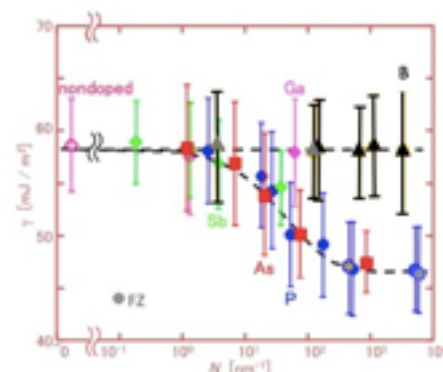


Fig.2 Si 中のドーパ種・量による積層欠陥エネルギー変化[2].

### 3. VASP

本研究では、平面波擬ポテンシャル法の汎用コードである VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) を用いた第一原理計算を行った。電子の交換相関相互作用には GGA (Generalized Gradient Approximation) を、原子ポテンシャルには PAW ポテンシャルを用いた。

### 4. 化合物半導体の積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差

先ず、GaAs の ZincBlende のエネルギーおよび計算時間のカットオフエネルギー依存性を Fig.3 に示す。カットオフエネルギーを上げると計算時間は増加し、下げると減少した。また、VASP のエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化することが判明した。ただし、カットオフエネルギーを上げることによってエネルギーは一様に収束していくわけではない[5]。また、default の場合の計算時間は  $1000\text{eV}$  の場合の  $1/10$  以下であることがわかった。つまり、低カットオフの計算は、高カットオフに比べて高速な計算を行うことができる。

続いて、カットオフエネルギーを default, 600 および  $1000\text{eV}$  で計算した  $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$  を Fig.3 に示す。低カットオフの場合でも構造エネルギー差は高カットオフの結果をほぼ再現した。そのために、CdSe は同様に極めて小さな差で安定構造を再現しなかった。この結果より、低カッ

トオフの計算でも高カットオフの計算精度を再現できることを示唆した。

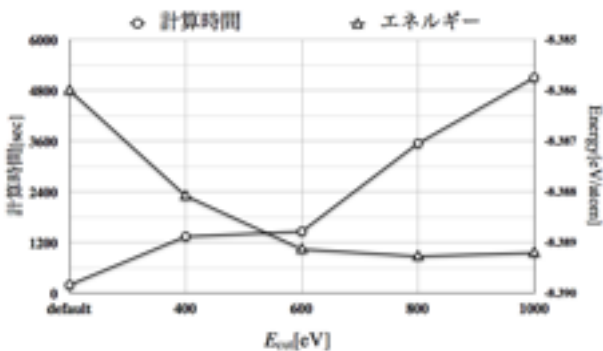


Fig.3 GaAsの計算時間と構造エネルギーのカットオフエネルギー依存性.

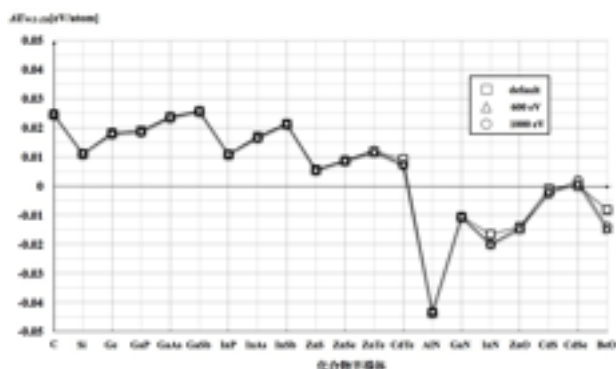


Fig.4  $E_{\text{cut}}$ =default, 600, 1000eVの場合の  $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$  の比較.

## 5. ドーパントを含んだSi結晶の積層欠陥エネルギー

計算モデルにおいて、ダイヤモンド構造を有するSiはShuffle-set転位とglide-set転位が存在する。Shuffle-set転位はglide-set転位に比べて安定な積層欠陥が導入され易いこと示唆されるため、Shuffle-set転位を用いた[3]。Fig.5に示すように、積層欠陥モデルの1~16それぞれの層でドーパントを置換し、積層欠陥エネルギーを求めるためにSi(dopant)とSiのエネルギー差 ( $\Delta E$ ) を算出した。

低カットオフの計算は高カットオフの計算を再現することが明らかとなったが、この計算においてもそれを再現した。その過程において、カットオフエネルギーに依存してエネルギーの絶対値が変化することが判明した。Fig.6にdefaultと1000eVの場合のエネルギーの絶対値とエネルギー差の関係を示す。

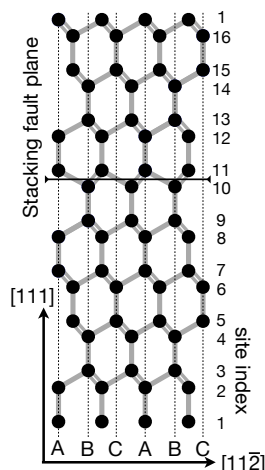


Fig.5 Diamond構造中に積層欠陥が入ったモデル.

カットオフエネルギーを270.000eVに設定した場合と1000eVの場合とでは、エネルギーの絶対値は変化しますが、エネルギー差は変化しないことがわかった。ところが、Fig.6の破線で示すように、カットオフエネルギーをSiの値で計算した場合、エネルギー差が異なり、正確な結果を再現しないことがわかった。つまり、低カットオフに設定した場合、高速且つ正確な計算は可能だが、エネルギーはカットオフエネルギーに依存するため、カットオフエネルギーの設定には注意を払う必要がある。

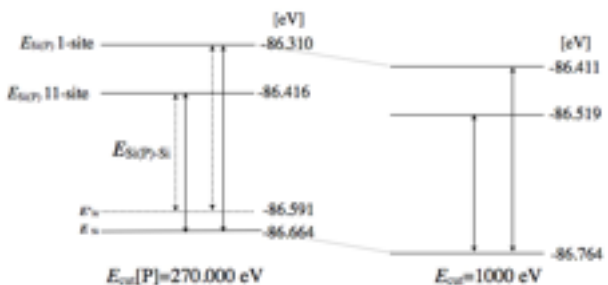


Fig.6 カットオフエネルギーに変化によるエネルギーの絶対値の変化と、エネルギー差。  
破線 ( $E'_{\text{Si}}$ ) は  $E_{\text{cut}}[\text{Si}] = 245.345$  eVの結果を表す。  $E_{\text{Si(P-Si)}}$  はエネルギー差を示す。

## 6. まとめ

カットオフエネルギーを低く設定し、高速な計算を行った場合でも、高いカットオフの計算と精度があまり相違ないという結果が得られた。つまり、低カットオフの計算は、高精度で且つ計算時間を短縮できる。ただし、defaultで用意されているカットオフエネルギーはそれぞれの元素で異なるため、精度を揃えることに注意を払う必要がある。したがって、VASPのエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化することを示唆した。

## 参考文献

- [1] S.Takeuchi, and K.Suzuki, Phys. Stat. Sol., (a)171(1999), 99-103.
- [2] 大島多恵, 化合物半導体の積層欠陥エネルギーの第一原理計算, (関西学院大学, 卒業論文, 2010) .
- [3] Y.Ohno,T.Taishi,Y.Tokumoto,J. Appl. Phys. 108(2010), 073514.
- [4] 戸賀瀬健介, 半導体材料の二次元欠陥の第一原理計算, (関西学院大学, 修士論文, 2011) .
- [5] 山本洋佑, 擬調和振動子近似による有限温度の第一原理計算, (関西学院大学, 修士論文, 2010) .